

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

Yuuji SUZUKI et al.

Group Art Unit: Unknown

Application No.: Unknown

Examiner: Unknown

Filed: October 31, 2003

Attorney Dkt. No.: 103203-00008

For: ULTRA-THIN COPPER FOIL WITH CARRIER, METHOD OF PRODUCTION OF SAME, AND PRINTED CIRCUIT BOARD USING ULTRA-THIN COPPER FOIL WITH CARRIER

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450 Date: October 31, 2003

Sir:

The benefit of the filing date(s) of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

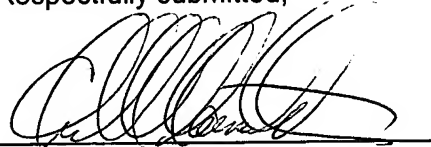
Foreign application No. 2002-317907, filed October 31, 2002, in Japan.

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,



Charles M. Marmelstein  
Registration No. 25,895

Customer No. 004372  
ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC  
1050 Connecticut Avenue, N.W.,  
Suite 400  
Washington, D.C. 20036-5339  
Tel: (202) 857-6000  
Fax: (202) 638-4810  
CMM/jns

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 0 月 3 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 1 7 9 0 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 3 1 7 9 0 7 ]

出      願      人  
Applicant(s):            古河テクノリサーチ株式会社  
                              古河サーキットフォイル株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月    3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



(

【書類名】 特許願

【整理番号】 FCFSU-01

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 15/01

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県今市市荊沢 6 0 1 番地の 2 古河サーキットフォ  
イル株式会社内

【氏名】 鈴木 裕二

【特許出願人】

【識別番号】 300062979

【氏名又は名称】 古河テクノリサーチ株式会社

【代表者】 御館 守

【電話番号】 045-320-4460

【特許出願人】

【識別番号】 591056710

【氏名又は名称】 古河サーキットフォイル株式会社

【代表者】 久守 猛

【電話番号】 0288-22-4911

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 112082

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 キャリア付き極薄銅箔、及びその製造方法、キャリア付き極薄銅箔を用いたプリント配線基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キャリア箔、剥離層、極薄銅箔からなるキャリア付き極薄銅箔において、少なくとも極薄銅箔の剥離層側表面またはその近傍が、Pを含有するCu層またはPを含有するCu合金層であることを特徴とするキャリア付き極薄銅箔。

【請求項 2】

キャリア箔と極薄銅箔との間の剥離層が、Cr、Cr合金または／およびCrを含む水和酸化物層であることを特徴とする請求項 1 に記載のキャリア付き極薄銅箔。

【請求項 3】

キャリア箔と極薄銅箔との間の剥離層が、Ni、Feまたはこれらの合金層または／およびこれらの水和酸化物層であることを特徴とする請求項 1 に記載のキャリア付き極薄銅箔。

【請求項 4】

キャリア箔の表面にCr、Ni、Fe、またはこれらの合金をめっきした後、リン含有CuまたはP含有Cu合金めっき浴でPを含有するCu層またはPを含有するCu合金層をめっきし、その上に極薄銅箔をめっきすることを特徴とするキャリア付き極薄銅箔の製造方法。

【請求項 5】

キャリア箔の表面にCr、Ni、Fe、またはこれらの合金をめっきした後、P含有CuまたはP含有Cu合金めっき浴でCuまたはCu合金をめっきし、該めっき層上に更にCuめっきすることを特徴とするキャリア付き極薄銅箔の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のキャリア付き極薄銅箔を用いて高密度極微細配線を構成したことを特徴とするプリント配線基板。

**【発明の詳細な説明】****【0 0 0 1】****【産業上の利用分野】**

本発明はキャリア付き極薄銅箔並びにキャリア付き極薄銅箔の製造方法に関するもので、特に高密度極微細配線（ファインパターン）用途のプリント配線基板用として適したキャリア付き極薄銅箔に関するものである。

**【0 0 0 2】****【従来技術】**

プリント配線基板は、次のようにして製造される。

まず、ガラス・エポキシ樹脂やガラス・ポリイミド樹脂などから成る電気絶縁性の基板の表面に、表面回路形成用の薄い銅箔を置いたのち、加熱・加圧して銅張積層板を製造する。

**【0 0 0 3】**

ついで、この銅張積層板に、スルーホールの穿設、スルーホールめっきを順次行ったのち、該銅張積層板表面の銅箔にエッチング処理を行って所望の線幅と所望の線間ピッチを備えた配線パターンを形成し、最後に、ソルダレジストの形成やその他の仕上げ処理が行われる。

**【0 0 0 4】**

この銅張積層板に用いる銅箔は、基板に熱圧着する側の表面を粗化面とし、この粗化面で該基材に対するアンカー効果を発揮させ、これにより、該基板と銅箔との接合強度を高めてプリント配線基板としての信頼性を確保している。さらに最近では、銅箔の粗化面をあらかじめエポキシ樹脂のような接着用樹脂で被覆し、該接着用樹脂を半硬化状態（Bステージ）の絶縁樹脂層にした樹脂付き銅箔を表面回路形成用の銅箔として用い、その絶縁樹脂層の側を基材に熱圧着してプリント配線基板、特にビルドアップ配線基板を製造することが行われている。

ビルドアップ配線基板とは、多層配線板の一種で、絶縁基板上に1層ずつ絶縁層、導体パターンの順に形成し、レーザー法やフォトリソ法により開口した穴（ビア）にめっきを施し、層間を導通させながら配線層を積み上げた配線板をいう。

**【0 0 0 5】**

この配線基板は各種電子部品の高密度化に対応して、ビアが微細化できることにより、配線パターンも高密度化できる。そこで、微細な線幅や線間ピッチの配線が可能な配線パターン、いわゆるファインパターンのプリント配線基板の要求がなされるようになり、例えば、半導体パッケージに使用されるプリント配線基板の場合は、線幅や線間ピッチがそれぞれ  $30\ \mu\text{m}$  前後という高密度極微細配線を有するプリント配線基板が要求されている。

#### 【0006】

このような微細なプリント配線形成用の銅箔として、厚い銅箔を用いると、基材表面に至るまでのエッチング時間が長くなり、その結果、形成される配線パターンにおける側壁の垂直性が崩れ、形成する配線パターンにおける配線の線幅が狭い配線パターンの場合には断線に結びつくこともあり、従って、ファインパターン用途に使われる銅箔としては、厚さ  $9\ \mu\text{m}$  以下、特に  $5\ \mu\text{m}$  以下の銅箔が使用されるようになってきている。

#### 【0007】

しかし、薄い銅箔（極薄銅箔）は機械的強度が低くプリント配線基板の製造時に皺や折れ目が発生しやすく、銅箔切れを起こすこともあるため、ファインパターン用途に使われる極薄銅箔としては、キャリア銅箔の片面に剥離層を介して極薄銅箔層を直接電着させたキャリア付き極薄銅箔が使用されだしている。

#### 【0008】

キャリア付き極薄銅箔は、図 1 に示すように、キャリアとしての箔（以下、「キャリア箔」という）1 の片面に、剥離層 2 と電気銅めっき層 3 がこの順序で形成されたものであって、該電気銅めっき層 3 の最外層表面が粗化面に仕上げられている。そして、該粗化面をガラス・エポキシ基材に重ね合わせたのち全体を熱圧着し、ついでキャリア箔 1 を剥離層 2 を介して剥離・除去して電気銅めっき層 3 の剥離層 2 との接合側を露出せしめ、電気銅めっき層 3 に所定の配線パターンを形成するという態様で利用される。

#### 【0009】

キャリア箔 1 は、前記の薄い電気銅めっき層 3 を基材と接合するまで、電気銅めっき層 3 をバックアップする補強材（キャリア）として機能する。さらに、剥

離層 2 は、前記の電気銅めっき層 3 と該キャリア箔 1 を分離する際の剥離をよくするための層であり、該キャリア箔 1 を剥離除去する際に該キャリア箔 1 と一体的に除去されるので、該キャリア箔 1 をきれいにかつ容易に剥がすことができるようになっている。一方、ガラス・エポキシ基材と張り合わされた電気銅めっき層 3 は、スルーホールの穿設及びスルーホールめっきが順次行われ、次いで、該銅張積層板の表面にある銅箔にエッチング処理を行って所望の線幅と所望の線間ピッチを備えた配線パターンを形成し、最後に、ソルダレジストの形成やその他の仕上げ処理が行われる。

#### 【0010】

このように、キャリア付き銅箔は、電気めっき層 3 の厚さを例えば  $9\ \mu\text{m}$  以下と極薄にでき、ファインパターンを形成することが可能で、しかも、取り扱い時のハンドリング性に優れるという理由から、特にビルドアップ配線板を製造するのに使用される。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来、かかるキャリア付き極薄銅箔を例えば FR-4 グレードのような耐熱性ガラス・エポキシ樹脂積層板に適用した場合、熱圧着温度が  $170^{\circ}\text{C}$  前後であることから、キャリア箔を剥がすことは可能であるが、その剥離強度に安定性がなく、高耐熱性樹脂、とりわけポリイミド樹脂を基材とする場合は、加工温度がキャスト法または熱圧着法のいずれの場合も  $300^{\circ}\text{C}$  以上の高温となるため、キャリア箔と極薄銅箔とが密着してしまい、剥離ができなくなってしまう欠点がある。また、剥離層上へ極薄めっき層を均一に施すことが難しいことから極薄銅箔にピンホールの数も多くなり問題であった。

#### 【0012】

本発明は、高耐熱性樹脂である基材を使用する場合のように高温下の加工温度にも耐える剥離層を有し、キャリア箔と極薄銅箔とが容易に剥離することができ、しかも剥離層の剥離性を損なうことなく均一なめっきを施すことでピンホールの少ないキャリア付き極薄銅箔とその製造方法を提供し、かつ該キャリア付き極薄銅箔を使用したプリント配線基板を提供することを目的とする。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、キャリア箔、剥離層、極薄銅箔からなるキャリア付き極薄銅箔において、少なくとも極薄銅箔の剥離層側表面またはその近傍が、Pを含有するCu層またはPを含有するCu合金層であることを特徴とするキャリア付き極薄銅箔である。

## 【0014】

また、前記キャリア付き極薄銅箔において、キャリア箔と極薄銅箔との間の剥離層が、Cr、Cr合金または／およびCrを含む水和酸化物層で構成し、或いはNi、Feまたはこれらの合金層または／およびこれらの水和酸化物層で構成することが好適である。

## 【0015】

本発明は、キャリア箔の表面にCr、Ni、Fe、またはこれらの合金をめっきした後、P含有CuまたはP含有Cu合金めっき浴でCuまたはCu合金の極薄銅箔をめっきすることを特徴とするキャリア付き極薄銅箔の製造方法である。

## 【0016】

更に本発明は、キャリア箔の表面にCr、Ni、Fe、またはこれらの合金をめっきした後、P含有CuまたはP含有Cu合金めっき浴でCuまたはCu合金をめっきし、該めっき層上に銅めっき浴で更にCuめっきすることを特徴とするキャリア付き極薄銅箔の製造方法である。

## 【0017】

本発明は上記キャリア付き極薄銅箔を用いて高密度極微細配線を構成したことを特徴とするプリント配線基板である。

## 【0018】

## 【作用】

本発明に使用されるキャリア箔は、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔、ステンレス箔、鉄合金箔、チタン箔、チタン合金箔、銅箔、銅合金箔等が使用可能であるが、コストの点から、電解銅箔、電解銅合金箔、圧延銅箔または圧延銅合金箔などが好ましく、また、その厚みは $7\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の厚さの箔を使用す



ることが好ましい。キャリア箔として薄い銅箔を採用すると機械的強度が低くプリント配線基板の製造時に皺や折れ目が発生しやすく、銅箔切れを起こす危険性があるため、 $7\mu\text{m}$ 以下のものではキャリア箔としての役割を果たすことが難しくなる。またキャリア箔の厚さが $200\mu\text{m}$ 以上になると製品に対しての単位コイル当たりの重量（コイル単重）が増すことで生産性に大きく影響するとともに設備上もより大きな張力を要求され、設備が大がかりとなって好ましくない。

#### 【0019】

上記キャリア箔上に設ける剥離層は、クロム、クロム合金及びクロムを含むクロム水和酸化物層、Ni、Feまたはこれらの合金層または／およびこれらの水和物層であることが好ましい。

クロム合金としては、ニッケル－クロム、コバルト－クロム、クロム－タンゲステン、クロム－銅、クロム－鉄等があげられる。

#### 【0020】

三元系合金めっきとしては、ニッケル－コバルト－クロム、ニッケル－鉄－クロム、ニッケル－クロム－モリブデン、ニッケル－クロム－タンゲステン、ニッケル－クロム－銅、ニッケル－クロム－リン、コバルト－鉄－クロム、コバルト－クロム－モリブデン、コバルト－クロム－タンゲステン、コバルト－クロム－銅、コバルト－クロム－リン等があげられる。

これらの剥離層を形成する金属及びそれらの水和酸化物は電気めっきにより形成することが好ましい。なお、より高温での加熱プレス後の剥離性の安定化を図る上で、剥離層の下地にニッケル、鉄またはこれらの合金層を用いるとよい。

#### 【0021】

キャリア箔を剥離する際の剥離強度は、これらの金属の付着量により影響される。即ち、めっき付着量が多いとキャリア箔表面を完全に剥離材を構成する金属（以下単に剥離材金属という）が覆った状態になり、剥離強度は剥離材金属表面とこの後に付着される金属めっき層との結合が引き剥がす力になると考えられる。これに対して、めっき付着量が少ない場合には、キャリア箔表面が完全に剥離材金属で覆われていず、剥離強度は、僅かに露出している下地の金属及び剥離材金属とこの上に付着させる金属との結合力が引き剥がす力になると考えられる。

従って、剥離層を形成する金属めっきの付着量によりキャリアの剥離強度は変化するが、ある程度剥離層を厚く形成（付着）するとそれ以上は変化しなくなり、実験によると、剥離層を形成する金属の付着量としては、 $100\text{ mg/dm}^2$ 以上にめっき付着量を多くしても箔との剥離強度は変化しなくなる。

#### 【0 0 2 2】

剥離材金属のみでも上記のように高温剥離は維持であるが、その金属表層に水和酸化物が存在すると剥離性は更に向上する傾向がある。この水和酸化物はめっき液中のディップ時間、電流値、めっき液切り、水洗状態、剥離層金属めっき直後のめっき液pH等が表層に存在する水和酸化物に密接に関係しており、これらの層の残存状態が、高温剥離性に大きく影響するものと思われる。めっき層上のめっきは、ピロリン酸銅めっき浴等のpH3～12の間にある銅めっき浴を使用することが好ましい。これらのめっき浴を使用することで剥離層の剥離性を損わずにめっきを行うことが可能となる。

#### 【0 0 2 3】

また、剥離層上へのめっきは、その剥離性ゆえに、均一なめっきを行うことが非常に難しいことから電気銅めっき層のピンホールの数が多くなるため、ピロリン酸ストライク銅めっきを行うことで剥離層上に均一なめっきを施すことができ、電気銅めっき層のピンホール数は著しく減少する。

#### 【0 0 2 4】

ストライクめっきで付着させる銅めっき厚は $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、めっき条件は浴種によっていろいろであるが、電流密度としては、 $0.1\text{ A/dm}^2\sim 20\text{ A/dm}^2$ めっき時間としては0.1秒～2分ぐらいが好ましい。電流密度が $0.1\text{ A/dm}^2$ 以下では、剥離層上にめっきを均一にのせることが難しく、また $20\text{ A/dm}^2$ 以上ではめっき液の金属濃度を薄めているストライクめっきでは、焼けめっきが発生し、均一な銅めっき層を得られないため好ましくない。まためっき時間については、0.1秒以下では、十分なめっき層を得るためには短く、好ましくない。

#### 【0 0 2 5】

ストライクめっきは剥離層上にピロリン酸銅めっき浴で剥離層の剥離性を損な

わないように  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  以上の銅めっき層をつけた後、電流効率の良い硫酸銅めっき浴等のめっき浴の使用も可能である。その中でも、容易に剥離できかつピンホール数を少なくするキャリア付き銅箔の製造方法としては、剥離層上にピロリン酸銅ストライクを施し均一な銅めっき厚を施した後さらにピロリン酸銅めっき浴にてストライク銅めっき層を侵すことなくめっきを行い安定性あるめっき膜を形成した上で、電流効率の良い硫酸銅めっき浴、シアン化銅めっき浴、ほうふッ化銅めっき浴、ピロリン酸銅めっき浴等を使用し、目標めっき厚までめっきすることが、品質良く、効率的である。

#### 【0026】

また、極薄膜表面の樹脂密着性を得るため極薄膜表面に粗化处理を行い、粗化处理面の  $R_z: 0.2 \sim 3.0\text{ }(\mu\text{m})$  とするとよい。粗化处理は、粗さを  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  以下では密着性にあまり影響を与えないため粗化を行う意味がなく、粗さが  $3\text{ }\mu\text{m}$  あれば、十分な密着性が得られることから、それ以上の粗化は必要ないと考えられるからである。

#### 【0027】

##### 【発明の実施の形態】

##### 【実施例】

次に本発明を実施例に従い詳細に説明する。

##### 実施例 1

1. キャリア銅箔の用意：図 1 に示すキャリア銅箔 1 として、厚さ  $31\text{ }\mu\text{m}$ 、シャイニ面粗さ  $R_z = 1.5\text{ }\mu\text{m}$  の未処理電解銅箔を用意した。
2. 剥離層の形成：該キャリア銅箔 1 のシャイニ面に、クロムの電気めっきを連続的に行い、付着量  $0.50\text{ mg/dm}^2$  のクロムめっき剥離層 2 を形成した。この表層には、水和酸化物膜が形成されている。
3. 極薄銅箔の形成：次いで、このクロムめっき剥離層 2 の上に、  
 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 85\text{ g/l}$   
 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 : 350\text{ g/l}$   
 $\text{NH}_3\text{OH} (28\%) : 5\text{ ml/l}$   
 $\text{pH} : 8.5$

の溶液中で、電流密度： $4\text{ A/dm}^2$ の条件で、 $3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの極薄銅層 3 を電気めっきした。

### 【0028】

さらに、公知の方法により、銅の粒子を付着させる粗化处理を施した。防錆処理および表面処理として、粗化处理を施した極薄銅層上に、公知の方法により、亜鉛めっきおよびクロメート処理を行い、ついで、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン： $2.0\text{ g/l}$ の水溶液に5秒間浸漬したのち取り出し、温度 $100^\circ\text{C}$ の温風で乾燥してシランカップリング剤処理の後処理を行い、キャリア箔付き極薄銅箔を得た。

### 【0029】

#### 実施例 2

1. キャリア銅箔 1 の用意：図 1 に示すキャリア銅箔 1 として、厚さ $31\text{ }\mu\text{m}$ 、シャイニイ面粗さ $R_z = 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の未処理電解銅箔を用意した。
2. 剥離層 2 の形成：該キャリア銅箔 1 のシャイニイ面に、クロムの電気めっきを連続的にを行い、付着量 $0.50\text{ mg/dm}^2$ のクロムめっき剥離層 2 を形成した。この表層には、水和酸化物膜が形成されている。
3. 剥離層 2 表面及びその近傍に P を含有する層の形成：ついでこのクロムめっき層 2 の上に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ： $30\text{ g/l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ： $300\text{ g/l}$  pH： $8$ の溶液中で、電流密度： $1.5\text{ A/dm}^2$ の条件で、30秒間ストライクめっきし、剥離層表面及びその近傍に P を含有する層を形成した。
4. 極薄銅箔 3 の形成：次いで、P 含有銅剥離層 2 の上に、  
 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ： $85\text{ g/l}$ 、  
 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ： $350\text{ g/l}$   
 $\text{NH}_3\text{OH}$ （28%）： $5\text{ ml/l}$   
pH： $8.5$   
の溶液中で電流密度： $4\text{ A/dm}^2$ の条件で、 $3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの極薄銅層になるように電気めっきした。

### 【0030】

さらに、公知の方法により、銅の粒子を付着させる粗化处理を施した。防錆処

理および表面処理として、粗化処理を施した極薄銅層上に、公知の方法により、亜鉛めっきおよびクロメート処理を行いキャリア箔付き極薄銅箔を得た。

### 【0031】

#### 実施例 3

1. キャリア銅箔 1 の用意：図 1 に示すキャリア銅箔 1 として、厚さ  $31\ \mu\text{m}$ 、シャイニイ面粗さ  $R_z = 1.5\ \mu\text{m}$  の未処理電解銅箔を用意した。
2. 剥離層 2 の形成：該キャリア銅箔 1 のシャイニイ面に、クロムの電気めっきを連続的に行い、付着量  $0.30\ \text{mg}/\text{dm}^2$  のクロムめっき剥離層 2 を形成した。この表層には、水和酸化物膜が形成されている。
3. 剥離層 2 表面及びその近傍に P を含有する層の形成：ついでこのクロムめっき層 3 の上に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 30\ \text{g}/\text{l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 : 300\ \text{g}/\text{l}$  pH : 8 の溶液中で、電流密度： $1.5\ \text{A}/\text{dm}^2$  の条件で、60 秒間ストライクめっきし、剥離層表面及びその近傍に P を含有する層を形成した。
4. 極薄銅箔 3 の形成：次いで、P 含有銅剥離層 2 の上に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 85\ \text{g}/\text{l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 : 350\ \text{g}/\text{l}$   $\text{NH}_3\text{OH}$  (28%) :  $5\ \text{ml}/\text{l}$  pH : 8.5 の溶液中で、電流密度： $4\ \text{A}/\text{dm}^2$  の条件で、 $3\ \mu\text{m}$  の厚さの極薄銅層 3 を電気めっきで形成した。

### 【0032】

さらに、公知の方法により、銅の粒子を付着させる粗化処理を施した。防錆処理および表面処理として、粗化処理を施した極薄銅層上に、公知の方法により、亜鉛めっきおよびクロメート処理を行いキャリア箔付き極薄銅箔を得た。

### 【0033】

#### 実施例 4

1. キャリア銅箔 1 の用意：図 1 に示すキャリア銅箔 1 として、厚さ  $35\ \mu\text{m}$ 、シャイニイ面粗さ  $R_z = 1.5\ \mu\text{m}$  の未処理電解銅箔を用意した。
2. 剥離層 2 の形成：該キャリア銅箔 1 のシャイニイ面に、クロムの電気めっき

を連続的に行い、付着量  $0.50 \text{ mg/dm}^2$  のクロムめっき剥離層 2 を形成した。この表層には、水和酸化物膜が形成されている。

3. 剥離層 2 表面及びその近傍に P を含有する層の形成：ついでこのクロムめっき層 2 の上に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 30 \text{ g/l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 : 300 \text{ g/l}$  pH : 8 の溶液中で、電流密度 :  $1.5 \text{ A/dm}^2$  の条件で、60 秒間ストライクめっきし、剥離層表面及びその近傍に P を含有する層を形成した。

4. 極薄箔 3 の形成：次いで、P 含有銅剥離層 2 の上に、

Cu 濃度 :  $50 \text{ g/l}$

$\text{H}_2\text{S}_4 : 100 \text{ g/l}$

の溶液中で、電流密度 :  $20 \text{ A/dm}^2$  の条件で、 $3 \mu\text{m}$  の厚さの極薄銅層 3 を電気めっきで形成した。

#### 【0034】

さらに、公知の方法により、銅の粒子を付着させる粗化处理を施した。防錆処理および表面処理として、粗化处理を施した極薄銅層上に、公知の方法により、亜鉛めっきおよびクロメート処理を行いキャリア箔付き極薄銅箔を得た。

#### 【0035】

#### 実施例 5

1. キャリア銅箔 1 の用意：図 1 に示すキャリア銅箔 1 として、厚さ  $31 \mu\text{m}$ 、シャイニイ面粗さ  $R_z = 1.5 \mu\text{m}$  の未処理電解銅箔を用意した。

2. 剥離層 2 の形成：該キャリア銅箔 1 のシャイニイ面に、クロムの電気めっきを連続的に行い、付着量  $0.50 \text{ mg/dm}^2$  のクロムめっき剥離層 2 を形成した。この表層には、水和酸化物膜が形成されている。

3. 剥離層 2 表面及びその近傍に P を含有する層の形成：ついでこのクロムめっき層 3 の上に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 30 \text{ g/l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 : 300 \text{ g/l}$  pH : 8 の溶液中で、電流密度 :  $1.5 \text{ A/dm}^2$  の条件で、60 秒間ストライクめっきし、剥離層表面及びその近傍に P を含有する層 4 を形成した後、更に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 30 \text{ g/l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 : 300 \text{ g/l}$  pH : 8 の溶液中で、電流密度 :  $4 \text{ A/dm}^2$  の条件で厚さ  $1 \mu\text{m}$  の P を含有する層を電気めっきで形成した。

4. 極薄銅箔 3 の形成: 次いで、P 含有銅剝離層 2 の上に、  
Cu 濃度:  $50 \text{ g/l}$ 、  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $100 \text{ g/l}$   
の溶液中で、電流密度:  $20 \text{ A/dm}^2$  の条件で、 $3 \mu\text{m}$  の厚さの極薄銅層になるように電気めっきした。

#### 【0036】

その後公知の方法により、銅の粒子を付着させる粗化处理を施した。防錆処理および表面処理として、粗化处理を施した極薄銅層上に、公知の方法により、亜鉛めっきおよびクロメート処理を行いキャリア箔付き極薄銅箔を得た。

#### 【0037】

##### 実施例 6

1. キャリア銅箔 1 の用意: 図 1 に示すキャリア銅箔 1 として、厚さ  $31 \mu\text{m}$ 、シャイニ面粗さ  $R_z = 1.5 \mu\text{m}$  の未処理電解銅箔を用意した。
2. 剝離層 2 の形成: 該キャリア銅箔 1 のシャイニ面に、ニッケルクロム合金の電気めっきを連続的に行い、付着量  $0.50 \text{ mg/dm}^2$  のニッケルクロム合金めっき剝離層 2 を形成した。
3. 剝離層 2 表面及びその近傍に P を含有する層の形成: ついでこのニッケルクロム合金めっき層 2 の上に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  $30 \text{ g/l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :  $300 \text{ g/l}$  pH: 8 の溶液中で、電流密度:  $1.5 \text{ A/dm}^2$  の条件で、60 秒間ストライクめっきし、剝離層表面及びその近傍に P を含有する層 4 を形成した後、更に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  $30 \text{ g/l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :  $300 \text{ g/l}$  pH: 8 の溶液中で、電流密度:  $4 \text{ A/dm}^2$  の条件で厚さ  $1 \mu\text{m}$  の P を含有する層を電気めっきで形成した。
4. 極薄銅箔 3 の形成: 次いで、P 含有銅剝離層 2 の上に、  
Cu 濃度:  $50 \text{ g/l}$ 、  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $100 \text{ g/l}$   
の溶液中で、電流密度:  $20 \text{ A/dm}^2$  の条件で、 $3 \mu\text{m}$  の厚さの極薄銅層になるように電気めっきした。

#### 【0038】

最後に公知の方法により、銅の粒子を付着させる粗化处理を施した。防錆処理および表面処理として、粗化处理を施した極薄銅層上に、公知の方法により、亜鉛めっきおよびクロメート処理を行いキャリア箔付き極薄銅箔を得た。

### 【0039】

#### 実施例 7

1. キャリア銅箔 1 の用意：図 1 に示すキャリア銅箔 1 として、厚さ  $31\ \mu\text{m}$ 、シャイニイ面粗さ  $R_z = 1.5\ \mu\text{m}$  の未処理電解銅箔を用意した。
2. 剥離層 2 の形成：該キャリア銅箔 1 のシャイニイ面に、クロムの電気めっきを連続的に行い、付着量  $1.50\ \text{mg}/\text{dm}^2$  のクロムめっき剥離層 2 を形成した後、表層の水和酸化物膜を酸洗で除去した。
3. 剥離層 2 表面及びその近傍に P を含有する層の形成：ついでこのクロムめっき層 2 の上に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 30\ \text{g}/\text{l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 : 300\ \text{g}/\text{l}$  pH : 8 の溶液中で、電流密度： $1.5\ \text{A}/\text{dm}^2$  の条件で、2 分間ストライクめっきし、剥離層表面及びその近傍に P を含有する層を形成した。
4. 極薄銅箔 3 の形成：次いで、P 含有銅剥離層 2 の上に、  
 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 85\ \text{g}/\text{l}$ 、  
 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 : 350\ \text{g}/\text{l}$   
 $\text{NH}_3\text{OH} (28\%) : 5\ \text{ml}/\text{l}$   
pH : 8.5  
の溶液中で電流密度： $3\ \text{A}/\text{dm}^2$  の条件で、 $2\ \mu\text{m}$  の厚さの極薄銅層 3 になるように電気めっきした。

### 【0040】

さらに、公知の方法により、銅の粒子を付着させる粗化处理を施した。防錆処理および表面処理として、粗化处理を施した極薄銅層上に、公知の方法により、亜鉛めっきおよびクロメート処理を行いキャリア箔付き極薄銅箔を得た。

### 【0041】

#### 実施例 8

1. キャリア銅箔 1 の用意：図 1 に示すキャリア銅箔 1 として、厚さ  $31\ \mu\text{m}$ 、シャイニイ面粗さ  $R_z = 1.5\ \mu\text{m}$  の未処理電解銅箔を用意した。



2. 剥離層 2 の形成: 該キャリア銅箔 1 のシャイニ面に、鉄-クロム合金の電気めっきを連続的に行い、付着量  $1.0 \text{ mg/dm}^2$  の鉄-クロムめっき剥離層 2 を形成した。

3. 剥離層 2 表面及びその近傍に P を含有する層の形成: ついでこの鉄-クロムめっき層 2 の上に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  $30 \text{ g/l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :  $300 \text{ g/l}$  pH: 8 の溶液中で、電流密度:  $1.5 \text{ A/dm}^2$  の条件で、1 分間ストライクめっきし、剥離層表面及びその近傍に P を含有する層を形成し、更に、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  $30 \text{ g/l}$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :  $300 \text{ g/l}$  pH: 8 の溶液中で、電流密度:  $4 \text{ A/dm}^2$  の条件で厚さ  $2 \mu\text{m}$  の P を含有する層を電気めっきで形成した。

4. 極薄銅箔 3 の形成: 次いで、P 含有銅剥離層 2 の上に、  
Cu 濃度:  $50 \text{ g/l}$ 、  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $100 \text{ g/l}$   
の溶液中で電流密度:  $15 \text{ A/dm}^2$  の条件で、 $2 \mu\text{m}$  の厚さの極薄銅層 3 になるように電気めっきした。

#### 【0042】

さらに、公知の方法により、銅の粒子を付着させる粗化处理を施した。防錆処理および表面処理として、粗化处理を施した極薄銅層上に、公知の方法により、亜鉛めっきおよびクロメート処理を行いキャリア箔付き極薄銅箔を得た。

#### 【0043】

#### 実施例 9

実施例 1 で作成したシランカップリング剤処理が終了したキャリア箔付き極薄銅箔の表面に、ロールコートを用いて樹脂ワニスを厚さ  $6.0 \text{ mg/dm}^2$  となるように塗布した後、温度  $160^\circ\text{C}$  で 5 分間熱処置して B ステージの絶縁樹脂層とし製造した樹脂付き銅箔を使用し、プリント配線基板を作成した。使用したワニスはエビクロン 1121-75M (商品名、大日本インキ化学 (株) 製のビスフェノール A 型エポキシ樹脂ワニス) 130 重量部と、ジシアンジアミド 2.1 重量部と、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.1 重量部と、メチルセロソルブ 20 重量部とを混合して調製した。

**【0044】**

## 比較例 1

実施例 4 の状態でピロリン酸ストライクめっきを行わないでキャリア付き極薄銅箔を調整した。

**【0045】**

上記実施例で示した箔のキャリアピールおよびピンホールの評価用サンプルを下記のように作成し評価を行った

## (1) キャリアピール測定用片面銅張積層板の作製

前記のキャリア箔付き極薄銅箔（実施例 1～8、比較例 1）を縦 250 mm、横 250 mm に切断したのち、その粗化面の側の面を、熱圧着後に厚さ 1 mm となる枚数のガラス繊維エポキシプレプリグシート（FR-4）の上におき、全体を 2 枚の平滑なステンレス鋼板で挟み、温度 170℃、圧力 50 kg/cm<sup>2</sup> で 60 分間熱圧着し、キャリア箔付きの FR-4 キャリアピール用片面銅張積層板を製造した。

**【0046】**

また、前記のキャリア銅箔付き極薄銅箔（実施例 1～8、比較例 1）を、縦 250 mm、横 250 mm に切断したのち、その粗化面の側の面を厚さ 50 μm のポリイミドシート（宇部興産製 UPILEX-VT）の上に置き、全体を 2 枚の平滑なステンレス鋼板で挟み、20 torr の真空プレスにより、温度 330℃、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup> で 10 分間熱圧着し、その後、温度 330℃、50 kg/cm<sup>2</sup> で 5 分間熱圧着して、キャリア箔付きのポリイミドキャリアピール用片面銅張積層板を製造した。

**【0047】**

## (2) ピンホール測定用片面銅張積層板の作製

上記の FR-4 用キャリアピール用片面銅張積層板と同じ工程で、ピンホール測定用片面銅張積層板を作成した。

**【0048】**

## 特性評価

## (1) キャリアピールの測定：

上記(1)の方法により作製したキャリア銅箔付きの片面銅張積層板から試料を切りだし、JISC6511に規定する方法に準拠して、測定試料幅10mmで電気銅めっき極薄箔からキャリア銅箔を引き剥がし、ピール強度をn数3で測定した。評価結果を表1に示す。

## 【0049】

(2) ピンホール測定:

上記(2)の方法で作成した縦250mm、横250mmの片面銅張積層板を、暗室内で樹脂基材側から光を当て、透過してくる光により、ピンホールの個数を数えた。評価結果を表1に併記して示す。

## 【0050】

【表1】

	FR-4キャリアピール (kN/m)	PIキャリアピール (kN/m)	ピンホール (個数)
実施例1	0.018	0.038	5
	0.017	0.031	
	0.015	0.025	
実施例2	0.016	0.032	1
	0.017	0.023	
	0.014	0.025	
実施例3	0.015	0.030	0
	0.018	0.022	
	0.019	0.027	
実施例4	0.022	0.045	3
	0.019	0.036	
	0.023	0.042	
実施例5	0.015	0.021	0
	0.016	0.024	
	0.017	0.023	

実施例 6	0.021	0.034	0
	0.022	0.039	
	0.017	0.041	
実施例 7	0.037	0.046	0
	0.032	0.042	
	0.040	0.056	
実施例 8	0.034	0.053	0
	0.035	0.042	
	0.039	0.063	
比較例 1	0.030	測定不可	22
	0.074		
	0.045		

## 【0051】

## 評価結果

## (1) キャリアピール:

FR-4 キャリアピールの場合は、熱圧着温度が170℃でも、比較例のサンプルのキャリアピールは数値が若干大きいのに対し、実施例のサンプルは安定しておりキャリアピールも低い。またポリイミドキャリアピールの場合は、熱圧着温度が330℃の高温であるため、比較例1は剥離が不可能に対し、実施例のサンプルはすべて剥がれる結果が得られ実施例5のサンプルが一番低い値を示した。

## 【0052】

## (2) ピンホール:

比較例1は多くのピンホールが見られるのに対し、実施例のサンプルはそれと比較し数が少ないことを確認できた。

上記実施例では、キャリア箔として電解銅箔を使用した。キャリア箔としては電解銅合金箔、圧延銅（合金）箔、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、チタン合金箔を使用しても同様な効果が得られる。

また、極薄銅箔の成形方法として硫酸銅浴、ピロりん酸銅めっき浴で行ったが、シアン化銅めっき浴、ほうフッ化銅めっき浴等の銅めっき浴等で実施することもできる。

#### 【0053】

上記実施例で製作したキャリア付き極薄銅箔を使用してポリイミド樹脂を基材とした基板に熱圧着法で350℃の高温で積層したところ、基板に貼りついた極薄銅箔を容易に剥がすことができ、その後極薄銅箔表面にスルーホールの穿設、スルーホールめっきを順次行い、極薄銅箔にエッチング処理を行って所望の線幅と所望の線間ピッチを備えた配線パターンを形成し、最後に、ソルダレジストの形成、その他の仕上げ処理を行い、プリント配線基板を完成したところ、エッチング処理による断線等は全くなく、ファインピッチで作成することができた。

#### 【0054】

##### 【発明の効果】

本発明によるキャリア付き極薄銅箔とその製造方法では、剥離層における剥離性を損なうことなく箔の製造が行え、高温下において樹脂基板と接合加工したのも容易に剥がすことができる。また、剥離層上のめっきはその剥離性ゆえに均一なめっきは困難とされるが、ストライクめっきを利用することで均一な銅めっきを行え、ピンホールの少ないキャリア付き極薄銅箔が製造できる。

また、従来高温下加工にも剥離可能にするため拡散防止層をいれユーザーニーズに対応してきたが、拡散防止層であるNi、Ni-Cuなどはエッチング性が非常に悪くユーザーの生産性を著しく損なうという難があったが、本発明品のキャリア付き極薄銅箔は、拡散防止層を形成することなく剥離可能であることからユーザーニーズをも満たすものである。

#### 【0055】

以上、本発明は、従来、拡散防止層をつけることを行わなければ不可能であった高温下における接着加工においても箔を容易に剥がすことができるようになり、ピンホールの数も減らすことができたキャリア付極薄銅箔とその製造方法である。これらは、ユーザーニーズを満足する箔であり、製品品質も非常に安定させたことにより製造コストの低減も可能である。

**【図面の簡単な説明】**

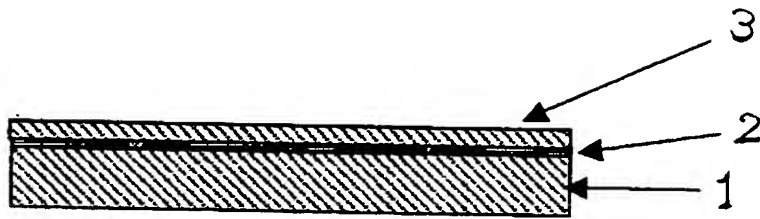
**【図 1】** キャリア付き銅箔の一実施形態を示す断面説明図である。

**【符号の説明】**

- 1      キャリア銅箔
- 2      剥離層
- 3      電気めっき層（極薄銅箔）

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、高耐熱性樹脂である基材を使用する場合の高温下の加工温度にも耐える剥離層を有してキャリア箔と極薄銅箔とが容易に剥離することができ、しかも剥離層の剥離性を損なうことなく均一なめっきを施すことでピンホールの少ないキャリア付き極薄銅箔とその製造方法を提供し、かつ該キャリア付き極薄銅箔を使用したプリント配線基板を提供するものである。

【解決手段】 本発明はキャリア箔、剥離層、極薄銅箔からなるキャリア付き極薄銅箔において、少なくとも極薄銅箔の剥離層側表面またはその近傍が、Pを含有するCu層またはPを含有するCu合金層であることを特徴とするキャリア付き極薄銅箔である。

上記キャリア箔と極薄銅箔との間の剥離層は、Cr、Cr合金または／およびCrを含む水和酸化物層、Ni，Feまたはこれらの合金層または／およびこれらの水和酸化物層であることが好ましい。

【選択図】 図 1



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 7 9 0 7
受付番号	5 0 2 0 1 6 5 0 8 7 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 2 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年10月31日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	300062979
【住所又は居所】	神奈川県横浜市西区岡野 2 丁目 4 番 3 号
【氏名又は名称】	古河テクノリサーチ株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	591056710
【住所又は居所】	東京都千代田区神田錦町 1 丁目 8 番地 9
【氏名又は名称】	古河サーキットフォイル株式会社

次頁無

特 願 2 0 0 2 - 3 1 7 9 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 0 0 6 2 9 7 9 ]

1 . 変更年月日

2 0 0 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市西区岡野 2 丁目 4 番 3 号

氏 名

古河テクノリサーチ株式会社

特 願 2 0 0 2 - 3 1 7 9 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 0 5 6 7 1 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 3 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9

氏 名

古河サーキットフォイル株式会社